

PACS numbers: 81.05.ub, 81.16.Fg, 82.39.Wj, 82.45.Tv, 87.64.Ee, 87.85.Qr, 87.85.Rs

Влияние буферных растворов на электрокинетический потенциал многослойных углеродных нанотрубок и адсорбцию ими глицина

М. В. Манило

*Институт биокolloидной химии им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 42,
03142 Киев, Украина*

Исследовано влияние различных добавок буферных растворов на электрокинетический потенциал углеродных нанотрубок (НТ) и адсорбцию ими глицина. Относительно невысокие концентрации буферных растворов (до 10^{-2} М) поддерживают постоянство рН среды и дзета-потенциала НТ. Дальнейшее увеличение концентрации буферных растворов приводит к снижению абсолютных величин ζ -потенциала за счёт сжатия двойного электрического слоя. Обнаружено, что добавление ацетатного буферного раствора угнетает диссоциацию функциональных групп НТ, в то время как наличие фосфатного и боратного буферных растворов, наоборот, увеличивает отрицательное значение ζ -потенциала НТ за счёт адсорбции анионов на поверхности НТ. Показано, что рН существенным образом влияет не только на ζ -потенциал НТ, но и на максимальную адсорбцию ими глицина.

The impact of buffer solutions on both the electrokinetic potential of carbon nanotubes (NT) and the adsorption of glycine is studied. Buffer solutions at relatively low concentrations (up to 10^{-2} M) maintain the medium pH and the zeta potential of NT at constant values. A further increase in the concentration of buffer solutions leads to a decrease in the magnitude of the ζ -potential due to the compression of the double electrical layer. As found, the addition of acetate buffer solution inhibits the dissociation of the functional NT groups, while the presence of the phosphate and borate buffer solutions increases the negative value of the ζ -potential of NT due to adsorption of anions on the NT surface. As shown, the pH has a significant effect not only on the ζ -potential of NT, but also on the glycine adsorption maximum.

Досліджено вплив різних добавок буферних розчинів на електрокінетичний потенціал вуглецевих нанотрубок (НТ) і адсорбцію ними гліцину. Відносно невисокі концентрації буферних розчинів (до 10^{-2} М) підтри-

мують постійне значення рН середовища і дзета-потенціалу НР. Подальше збільшення концентрації буферних розчинів приводить до зниження абсолютних значень величини ζ -потенціалу за рахунок стискання подвійного електричного шару. Виявлено, що додавання ацетатного буферного розчину пригнічує дисоціацію функціональних груп НР, в той час як наявність фосфатного та боратного буферних розчинів, навпаки, збільшує негативне значення ζ -потенціалу НР за рахунок адсорбції аніонів поверхнею НР. Показано, що рН істотним чином впливає не лише на ζ -потенціал НР, але і на максимальну адсорбцію ними гліцину.

Ключевые слова: буферные растворы, электрокинетический потенциал, углеродные нанотрубки, адсорбция.

Key words: buffer solutions, electrokinetic potential, carbon nanotubes, adsorption.

Ключові слова: буферні розчини, електрокінетичний потенціал, вуглецеві нанотрубки, адсорбція.

(Получено 26 февраля 2018 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время углеродные нанотрубки (НТ) широко используются в различных областях науки и техники [1–8], в особенности, в биотехнологии, например при создании биосенсоров [9, 10], в экологии в качестве высокочувствительных сенсоров ионов тяжёлых металлов [11–13], гибридных фильтров [14] и т.д.

При создании новых сенсоров или фильтров важное значение имеет рН раствора. Как известно, рН влияет на свойства НТ, в частности, на степень диссоциации слабокислых поверхностных функциональных групп [15], а также на адсорбцию [16, 17] и десорбцию [16] ими различных веществ. Было определено, что рН раствора существенным образом влияет на электропроводность НТ и НТ-содержащих плёнок [15], а именно, рост рН приводил к повышению электропроводности. Адсорбция белков также влияет на физико-химические свойства НТ и является обратимым процессом. Изучение адсорбции лизоцима и бычьего сывороточного альбумина проводилось при рН 6, в то время как десорбция при разных значениях рН [16]. Было показано, что при рН 10 (фосфатный буферный раствор) наблюдается максимальная десорбция лизоцима и бычьего сывороточного альбумина с поверхности НТ, которая составляет соответственно 68% и 75%.

Глицин (α -аминоуксусная кислота) — простейшая алифатическая аминокислота, которая часто используется в физической химии как модельная при изучении поведения аминокислот.

Глицин входит в состав белков, служит предшественником в биосинтезе порфириновых соединений и пуриновых оснований нуклеиновых кислот, является лекарственным седативным средством и компонентом парентерального питания и т.д. Детальное исследование адсорбции глицина НТ при рН 6,0 проведено в работе [18]. Показано, что адсорбционное равновесие достигается через 60 мин контакта с адсорбентом, а изотерма адсорбции имеет многоступенчатый характер. Предполагается, что в области мономолекулярной адсорбции глицин взаимодействует с НТ скелетом молекулы и частично положительно заряженной аминогруппой. Показано, что адсорбция глицина существенно влияет на электрокинетический потенциал НТ только в области полимолекулярной адсорбции, и абсолютное значение функции $\zeta(C)$ проходит через максимум. Адсорбция глицина не приводит к стерической стабилизации суспензий НТ, а усиливает степень агрегации гибридных частиц.

Однако данные об адсорбции аминокислоты НТ в присутствии буферных растворов, а также сведения о совместном влиянии смеси буферных растворов и аминокислоты на электрокинетический потенциал НТ отсутствуют. Целью нашей работы было исследовать влияние различных буферных растворов на дзета-потенциал углеродных нанотрубок и адсорбцию ими аминокислоты глицина.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Многослойные углеродные НТ (Спецмаш, Киев, Украина) были получены методом осаждения паров этилена при использовании Fe–Mo–Al катализатора. Диаметр НТ составлял 10–20 нм, длина

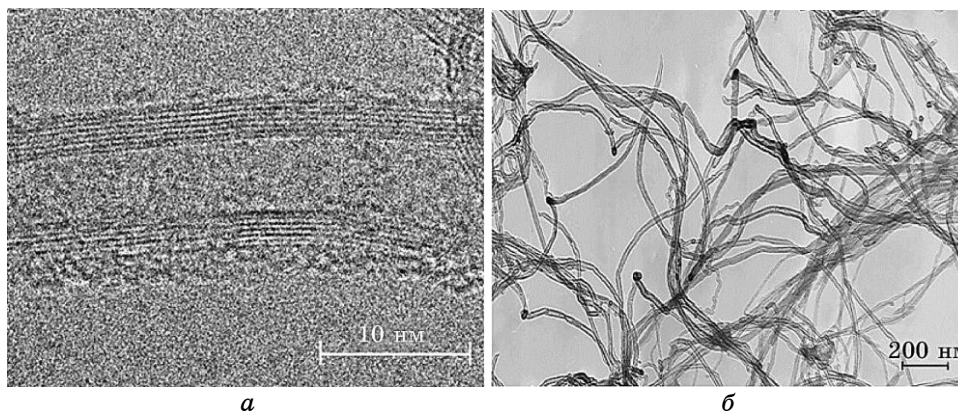


Рис. 1. ПЭМ-изображения углеродных нанотрубок.¹

— 5–10 мкм, а среднее число слоёв ≈ 7 (см. рис. 1). Удельная поверхность, определённая по адсорбции азота, — 254 м²/г. Поверхность НТ содержит небольшое количество гидроксильных и карбоксильных групп, а значение дзета-потенциала НТ, определённое в дистиллированной воде (рН 6,0), составляло $\zeta \approx -32$ мВ [19].

Для поддержания рН использовали различные количества 0,01 М НСl (рН < 3,5) и 0,01 М NaOH (рН > 10,7), а также буферные растворы (БР) 1 М НАс/NaAc (рН 3,5–5,5), 0,5 М НСl/Na₃PO₄ (рН 5,5–8,0), 0,1 М НСl/Na₂B₄O₇ (рН 8,0–10,7). Для приготовления необходимых в работе буферных растворов использовали реактивы марки «х.ч.».

Использовался глицин, CH₂NH₂COOH, марки «х.ч.» производства Reanal (Венгрия). Значения рK_a карбоксильной и аминогрупп равны соответственно 2,3 и 9,6, а рН изоэлектрической точки аминокислоты равна 6,0 [20].

Измерение электрокинетического потенциала НТ проводили на приборе ZetaSizer NS (Malvern, Великобритания) при комнатной температуре; диапазон градиента внешнего электрического поля составлял 6–15 В/см. Перед измерениями водная суспензия НТ (0,01% масс.) подвергалась обработке в ультразвуковой ванне (Tesla, Чехия) с частотой 35 кГц в течение 30 мин. Для измерений пипеткой отбирали хорошо суспендированную среднюю фракцию суспензии. Изучали влияние различных добавок аминокислоты и буферных растворов на электрокинетический потенциал НТ. Приведённые значения ζ -потенциала представляют собой средние значения из 3–5 измерений, ошибка измерений составляла около 5%.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рисунке 2 показана зависимость дзета-потенциала НТ от концентрации различных буферных растворов. Как видно, поведение углеродных нанотрубок в водной суспензии при добавлении исследованных буферных растворов является сходным. Добавление буферных растворов в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-4}$ – 10^{-2} М приводит к образованию плочек на зависимости $\zeta(C)$ с $\zeta \approx -25$ мВ, -45 мВ и -45 мВ для ацетатного, фосфатного и боратного буферных растворов соответственно. При относительно невысоких концентрациях буферные растворы поддерживают постоянство рН среды, таким образом, обеспечивая постоянство поверхностного заряда и величины дзета-потенциала ($\zeta \approx \text{const}$). С помощью визуальных наблюдений было отмечено, что добавление буферных растворов в концентрациях до 10^{-2} М также способствует дополнительному диспергированию суспензии НТ, что совпадает с

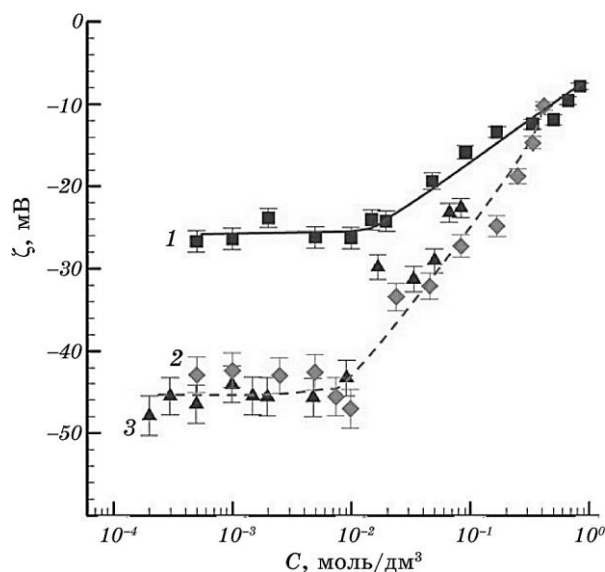


Рис. 2. Зависимость дзета-потенциала ζ НТ от концентрации различных буферных растворов, C : 1 — ацетатный буфер, 2 — фосфатный буфер, 3 — боратный буфер.²

результатами работы [21]. Дальнейшее увеличение C , т.е. увеличение ионной силы раствора, приводит к двукратному снижению (по абсолютному значению) величины ζ -потенциала за счёт сжатия двойного электрического слоя. Также необходимо учитывать, что большие одноименно заряженные ионы могут аккумулироваться вблизи поверхности и приводить к росту заряда за счёт их квазиадсорбции поверхностью [22]. Отметим, что подобное поведение характерно для однозарядных электролитов и было описано в работе [19].

На рисунке 3 показана зависимость дзета-потенциала НТ в водной суспензии от рН в присутствии различных буферных растворов. Как видно, добавление буферных растворов к водной суспензии НТ не только поддерживает заданное значение рН среды, но и стабилизирует величину дзета-потенциала углеродных нанотрубок. Интересно, что при $\text{pH} \leq 5,5$ величина ζ -потенциала НТ при добавлении буфера меньше (по абсолютному значению), чем при установлении такого же рН с помощью кислоты; в то время как при $\text{pH} \geq 5,5$ — наоборот больше. Очевидно, что поддержание рН с помощью ацетатного буферного раствора ($\text{pH} \leq 5,5$) — угнетает диссоциацию функциональных групп НТ, а наличие фосфатного и боратного буферных растворов ($\text{pH} \geq 5,5$) — увеличивает отрицательное значение ζ -потенциала НТ путём адсорбции анионов на поверхности НТ.

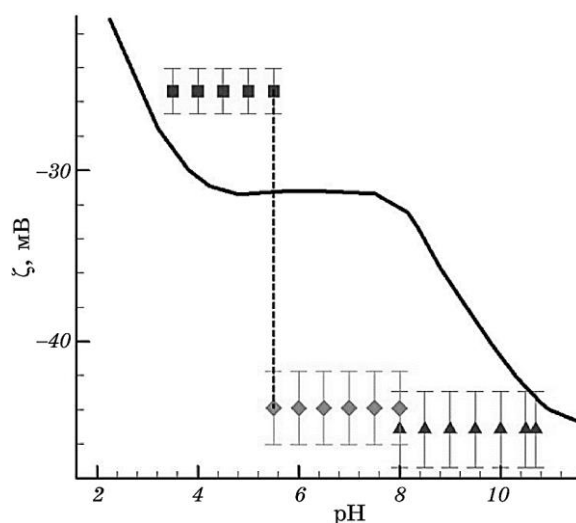


Рис. 3. Ацетатный (■), фосфатный (◆), боратный (▲) буферные растворы. Сплошной линией показана аппроксимированная зависимость дзета-потенциала НТ от рН в дистиллированной воде.³

Изучение адсорбционного поведения НТ в буферных растворах проводилось на примере наипростейшей аминокислоты — глицина. На рисунке 4 представлена зависимость нормированной величины адсорбции (a/a_{\max}) от рН в области мономолекулярной адсорбции. Как видно, зависимость имеет немонотонный характер с максимумом при рН 9,2. Изменение рН существенным образом влияет не только на электроповерхностные свойства НТ (см. рис. 2), но и на электролитическую форму аминокислоты (катионная, цвиттер-ион, нейтральная и анионная).

Таким образом, взаимодействие НТ с глицином следует рассматривать в зависимости от электроповерхностного потенциала НТ и электролитической формы аминокислоты в определённом интервале рН. Содержание нейтральной формы аминокислоты при всех рН является несущественным ($\leq 10^{-4}\%$) и, очевидно, не оказывает существенного влияния на ход адсорбции. При увеличении рН от 2,0 до 3,5 наблюдается рост величины адсорбции, возможно за счёт адсорбции поверхностью НТ цвиттер-ионной формы аминокислоты, содержание которой увеличивается с ростом рН (от $\approx 24\%$ при рН ≈ 2 до $\approx 82\%$ при рН ≈ 3), по-видимому, за счёт гидрофобных взаимодействий. В диапазоне рН 3,5–8,5 существенных изменений величины адсорбции не наблюдалось. Отметим, что в изоэлектрической точке (рН ≈ 6) глицин имеет наименьший размер, т.е. характеризуется наибольшей неэлектростатической адсорбцией. Максимальная адсорбция дости-

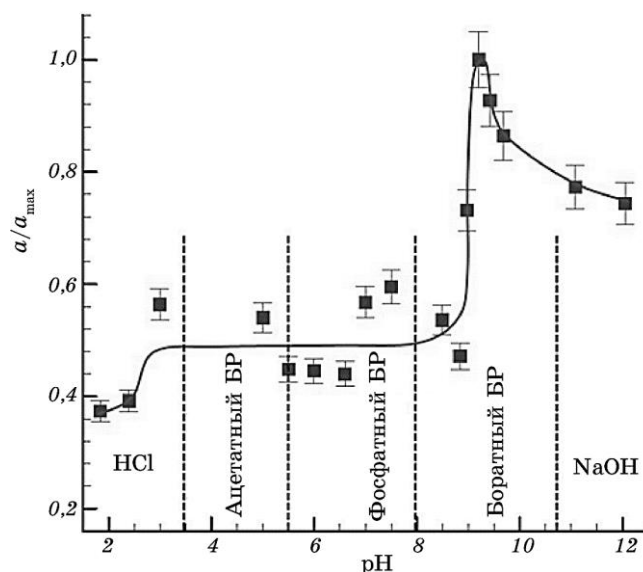


Рис. 4. pH-зависимость адсорбции (a/a_{\max} , $a_{\max} = 5,7 \cdot 10^{-6}$ моль/м²) глицина в случае мономолекулярной адсорбции.⁴

гальса при pH 9,2. При этом значении pH НТ характеризуются наибольшим отрицательным значением дзета-потенциала. Высокий заряд поверхности и электрокинетического потенциала возникает, по-видимому, в результате оттягивания ионов водорода карбоксильных групп поверхности аминокислотной группой аминокислоты. Такое «усиление» диссоциации поверхностных групп в свою очередь способствует росту адсорбции аминокислоты за счёт электростатического притяжения положительно заряженных аминокислотных групп к (высоко) отрицательно заряженной поверхности. С дальнейшим ростом pH (> 9,2) увеличивается концентрация анионной формы глицина и снижение адсорбции можно объяснить отталкиванием одноименно заряженных поверхности и аминокислоты. Полученные нами результаты свидетельствуют о сложном механизме адсорбции, где, наряду с электростатическими взаимодействиями, важную роль играют и механизмы неэлектростатических взаимодействий (гидрофобные и ван-дер-Ваальсовы силы) между поверхностью НТ и глицином.

4. ВЫВОДЫ

Было проведено исследование влияния различных добавок буферных растворов (ацетатного, фосфатного и боратного) на электрокинетический потенциал НТ и адсорбцию ими глицина. Пока-

зано, что поведение НТ в водной суспензии при добавлении исследованных буферных растворов имеет сходный характер. Добавление буферных растворов в интервале концентраций $5 \cdot 10^{-4}$ – 10^{-2} М приводит к образованию полочки на зависимости ζ -потенциала с $\zeta \approx -25$ мВ, -45 мВ и -45 мВ соответственно для ацетатного, фосфатного и боратного буферных растворов, а также способствует незначительному дополнительному диспергированию суспензии НТ. При относительно невысоких концентрациях буферные растворы поддерживают постоянство рН среды, таким образом, обеспечивая постоянство поверхностного заряда и величины дзета-потенциала. Дальнейшее увеличение концентрации буферных растворов, т.е. увеличение ионной силы раствора, приводит к двукратному снижению (по абсолютному значению) величины ζ -потенциала за счёт сжатия двойного электрического слоя. Показано, что рН существенным образом влияет не только на ζ -потенциал НТ, но и на максимальную адсорбцию ими глицина. Зависимость адсорбции глицина НТ имеет немонотонный характер с максимумом при рН 9,2. Наличие небольшого количества анионной формы глицина способствует дополнительной диссоциации функциональных групп поверхности НТ, что и усиливает адсорбцию цвиттер-ионной формы с вероятным образованием донорно-акцепторной связи между азотом аминокгруппы и водородом карбоксильной группы поверхности

Исследования проводились в рамках билатерального соглашения между Национальной академией наук Украины и Венгерской академией наук.

Автор выражает благодарность за помощь в интерпретации результатов и полезное обсуждение статьи проф. Ш. Барань.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. S. M. S. Murshed and C. A. N. de Castro, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **37**: 155 (2014).
2. Y. H. Li, Y. M. Zhao, W. B. Hu, I. Ahmad, Y. Q. Zhu, X. J. Peng, and Z. K. Luan, *J. Phys. Conf. Ser.*, **61**: 698 (2007).
3. X. Liu, M. Wang, S. Zhang, and B. Pan, *J. Environ. Sci.*, **25**: 1263 (2013).
4. Q. Wang and B. Arash, *Comput. Mater. Sci.*, **82**: 350 (2014).
5. J. Chen, Z. H. Zhu, Q. Ma, L. Li, V. Rudolph, and G. Q. Lu, *Catal. Today*, **148**: 97 (2009).
6. Z. Han and A. Fina, *Prog. Polym. Sci.*, **36**: 914 (2011).
7. C. de las Casas and W. Li, *J. Power Sources*, **208**: 74 (2012).
8. A. V. Herrera-Herrera, M. A. Gonzalez-Curbelo, J. Hernandez-Borges, and M. A. Rodriguez-Delgado, *Anal. Chim. Acta*, **734**: 1 (2012).
9. F. A. Gutierrez, M. D. Rubianes, and G. A. Rivas, *J. Electroanal. Chem.*, **765**: 16 (2016).
10. K. K. Reza, S. Srivastava, S. K. Yadav, and A. M. Biradar, *Mater. Lett.*,

- 126: 126 (2014).
11. B. Sarkar, S. Mandal, Y. F. Tsang, P. Kumar, K.-H. Kim, and Y. S. Ok, *Sci. Total Environ.*, **612**: 561 (2018).
 12. H. Huang, T. Chen, X. Liu, and H. Ma, *Anal. Chim. Acta*, **852**: 45 (2014).
 13. M. Ghaedi, S. Naderi, M. Montazerzohori, F. Taghizadeh, and A. Asghari, *Arab. J. Chem.*, **10**: S2934 (2017).
 14. M. Loginov, N. Lebovka, and E. Vorobiev, *J. Colloid Interface Sci.*, **365**: 127 (2012).
 15. K. Lee, J.-H. Kwon, S. Moon, W.-S. Cho, B.-K. Ju, and Y.-H. Lee, *Mater. Lett.*, **61**: 3201 (2007).
 16. B. Enayatpour, M. Rajabi, M. Yari, S. M. R. Mirkhan, F. Najafi, O. Moradi, A. K. Bharti, S. Agarwal, and V. K. Gupta, *J. Mol. Liq.*, **231**: 566 (2017).
 17. K. Lou, Z. Zhu, H. Zhang, Y. Wang, X. Wang, and J. Cao, *Chem. Biol. Interact.*, **243**: 54 (2016).
 18. М. В. Манило, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **13**, № 1: 25 (2015).
 19. M. Manilo, N. Lebovka, and S. Barany, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **462**: 211 (2014).
 20. А. Альберт, Е. Сержент, *Константы ионизации кислот и оснований* (Москва: Химия: 1964) (пер. с англ.).
 21. N. B. Salech, L. D. Pfefferle, and M. C. Melech, *Environ. Sci. Technol.*, **42**: 7963 (2008).
 22. M. Elimelech and C. R. O'Melia, *Colloids and Surfaces*, **44**: 165 (1990).

REFERENCES

1. S. M. S. Murshed and C. A. N. de Castro, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **37**: 155 (2014).
2. Y. H. Li, Y. M. Zhao, W. B. Hu, I. Ahmad, Y. Q. Zhu, X. J. Peng, and Z. K. Luan, *J. Phys. Conf. Ser.*, **61**: 698 (2007).
3. X. Liu, M. Wang, S. Zhang, and B. Pan, *J. Environ. Sci.*, **25**: 1263 (2013).
4. Q. Wang and B. Arash, *Comput. Mater. Sci.*, **82**: 350 (2014).
5. J. Chen, Z. H. Zhu, Q. Ma, L. Li, V. Rudolph, and G. Q. Lu, *Catal. Today*, **148**: 97 (2009).
6. Z. Han and A. Fina, *Prog. Polym. Sci.*, **36**: 914 (2011).
7. C. de las Casas and W. Li, *J. Power Sources*, **208**: 74 (2012).
8. A. V. Herrera-Herrera, M. A. Gonzalez-Curbelo, J. Hernandez-Borges, and M. A. Rodriguez-Delgado, *Anal. Chim. Acta*, **734**: 1 (2012).
9. F. A. Gutierrez, M. D. Rubianes, and G. A. Rivas, *J. Electroanal. Chem.*, **765**: 16 (2016).
10. K. K. Reza, S. Srivastava, S. K. Yadav, and A. M. Biradar, *Mater. Lett.*, **126**: 126 (2014).
11. B. Sarkar, S. Mandal, Y. F. Tsang, P. Kumar, K.-H. Kim, and Y. S. Ok, *Sci. Total Environ.*, **612**: 561 (2018).
12. H. Huang, T. Chen, X. Liu, and H. Ma, *Anal. Chim. Acta*, **852**: 45 (2014).
13. M. Ghaedi, S. Naderi, M. Montazerzohori, F. Taghizadeh, and A. Asghari, *Arab. J. Chem.*, **10**: S2934 (2017).
14. M. Loginov, N. Lebovka, and E. Vorobiev, *J. Colloid Interface Sci.*, **365**: 127 (2012).

15. K. Lee, J.-H. Kwon, S. Moon, W.-S. Cho, B.-K. Ju, and Y.-H. Lee, *Mater. Lett.*, **61**: 3201 (2007).
16. B. Enayatpour, M. Rajabi, M. Yari, S. M. R. Mirkhan, F. Najafi, O. Moradi, A. K. Bharti, S. Agarwal, and V. K. Gupta, *J. Mol. Liq.*, **231**: 566 (2017).
17. K. Lou, Z. Zhu, H. Zhang, Y. Wang, X. Wang, and J. Cao, *Chem. Biol. Interact.*, **243**: 54 (2016).
18. M. V. Manilo, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **13**, No. 1: 25 (2015) (in Russian).
19. M. Manilo, N. Leboyka, and S. Barany, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **462**: 211 (2014).
20. A. Albert and E. P. Serjeant, *Konstanty Ionizatsii Kislot i Osnovaniy* [The Ionization Constants of Acids and Bases: A Laboratory Manual] (Moscow: Khimiya: 1964) (Russian translation).
21. N. B. Salech, L. D. Pfefferle, and M. C. Melech, *Environ. Sci. Technol.*, **42**: 7963 (2008).
22. M. Elimelech and C. R. O'Melia, *Colloids and Surfaces*, **44**: 165 (1990).

*F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
42 Academician Vernadsky Blvd.,
03142 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. TEM images of carbon nanotubes.

² Fig. 2. Zeta potential of NT, ζ , vs. concentration of buffer solutions C: 1—acetate buffer, 2—phosphate buffer, 3—borate buffer.

³ Fig. 3. Acetate (■), phosphate (◆), borate (▲) buffer solutions. The solid line shows the approximated dependence of zeta potential of NT in aqueous suspension at different pH values.

⁴ Fig. 4. pH-dependence of adsorption (a/a_{\max} , $a_{\max} = 5.7 \cdot 10^{-6}$ mol/m²) of glycine in the case of monolayer adsorption.